

⑤1

Int. Cl. 2:

C 07 D 249/20

①9 **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

DEUTSCHES



PATENTAMT

DT 26 20 970 A 1

①1

Offenlegungsschrift 26 20 970

②1

Aktenzeichen:

P 26 20 970.1

②2

Anmeldetag:

12. 5. 76

④3

Offenlegungstag:

25. 11. 76

③0

Unionspriorität:

③2 ③3 ③1

14. 5. 75 USA 577385

⑤4

Bezeichnung:

Verfahren zur Herstellung von 2-Aryl-2H-benzotriazolen

⑦1

Anmelder:

CIBA-GEIGY AG, Basel (Schweiz)

⑦4

Vertreter:

Dinne, E., Dipl.-Chem. Dr.rer. nat., Pat.-Anw., 2800 Bremen

⑦2

Erfinder:

Kintopf, Siegfried, Dr.; Kress, Ulrich, Dr.; 6140 Bensheim

DT 26 20 970 A 1

DR. ERLEND DINNÉ
PATENTANWALT
28 BREMEN
UHLANDSTRASSE 25

Case 3-9893/CGM 128/+

Deutschland

Verfahren zur Herstellung von 2-Aryl-2H-benzotriazolen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 2-Aryl-2H-benzotriazolen und Derivaten davon, bei dem hohe Ausbeuten an den gewünschten Produkten erhalten werden und Probleme der Umweltverunreinigung, wie sie bisher bekannte Verfahren mit sich bringen, vermieden werden.

Bisher wurde die Umwandlung eines ortho-Nitroazobenzols in das entsprechende 2-Aryl-2H-benzotriazol durch chemische oder electrolytische Reduktion durchgeführt. Z.B. beschreiben die U.S. Patente 3,072,585 und 3,230,194 wie o-Nitroazobenzol-Derivate chemisch mit Zink in alkoholischer Natriumhydroxid-Lösung in guten Ausbeuten in die entsprechenden 2-Aryl-2H-benzotriazole umgewandelt werden. Ammonium-sulfid, Alkali-sulfid, Zink mit Ammoniak bei 80 - 100° C, Natriumhydro-sulfid und Zink mit Salzsäure wurden ebenfalls als chemische Reduktionsmittel für die Umwandlung verwendet, siehe U.S. Patent 2,362,988. Die Verwendung von

609848/0986

Ammonium-sulfid wurde auch von S.N. Chakrabarty et al, J. Indian Chem. Soc., 5, 555 (1928), Chem. Abst., 23, 836, (1929) mit unterschiedlichem Ergebnis berichtet, je nach Anwesenheit oder Abwesenheit von Substituenten an der 2-Aryl-Gruppe. In einigen Fällen wurden die gewünschten 2-Aryl-2H-benzotriazole überhaupt nicht als Reduktionsprodukte gebildet, vielmehr lediglich die entsprechenden o-Aminoazobenzole.

Elektrolytische Reduktion von o-Nitroazobenzolen beschreibt H. Itomi, Mem. Coll. Sci. Kyoto Imp. Univ., 12A, No. 6, 343 (1929), Chem. Abst., 24, 2060 (1930), wobei eine Kupferkathode in verdünnter Natronlauge verwendet wird. Die Ausbeuten variieren von 25 - 60%, je nach den besonderen Umständen, wobei ein Hauptnebenprodukt entsteht, das entsprechende o-Aminoazobenzol.

Das weit verbreitete Zinkstaub und Natriumhydroxid chemische Reduktionssystem zur Umwandlung von o-Nitroazobenzolen in die entsprechenden 2-Aryl-2H-benzotriazole beschreiben K. Elbs, et al, J. Prakt. Chem., 108, 204 (1924), Chem. Abst., 19, 514 (1925). Die Ausbeuten an gewünschtem 2-Aryl-2H-benzotriazol variieren von 30 - 85%, je nach dem o-Nitroazobenzol-Zwischenprodukt, das reduziert wird.

Die bekannten chemischen und elektrolytischen Reduktionsverfahren zur Herstellung von 2-Aryl-2H-benzotriazolen sind vielfach nicht praktikabel oder wirtschaftlich. Das verbreitete Zinkstaub und Natriumhydroxid-System bringt Umweltverunreinigungsprobleme mit sich, insbes. die Abfallbeseitigung von Zinkschlamm, der mehr und mehr auf Umweltschutzbedenken stößt.

Die Herstellung in guten Ausbeuten von isomeren aber chemisch andersartigen 1H-Benzotriazolen durch katalytische Reduktion in alkalischem Medium aus o-Nitrophenylhydrazin und bestimmten am Phenylring substituierten Alkyl- und Perfluoralkyl-Derivaten davon beschreibt die Japanische OS Sho 48-26012 vom 3.8. 1973. Die isomeren 2H-Benzotriazole der vorliegenden Erfindung können nicht aus Phenylhydrazinen hergestellt werden.

Aufgabe der Erfindung war es daher, ein neues Verfahren zur Herstellung von 2-Aryl-2H-benzotriazolen zu schaffen, das die Abfallprobleme vermeidet.

Ein weiteres Ziel war es, 2-Aryl-2H-benzotriazole durch Reduktion und Cyclisierung der entsprechenden o-Nitroazobenzole unter bestimmten Bedingungen herzustellen, wie weiter unten näher angegeben, wobei hohe Ausbeuten in annehmbarer Reinheit erzielt werden.

609848/0986

4
Allgemein ist ein Aspekt der Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von 2-(2-Hydroxy-5-methylphenyl)-2H-benzotriazol, dadurch gekennzeichnet, daß man 2-Nitro-2'-hydroxy-5'-methylazobenzol mit Wasserstoff unter reduzierenden Bedingungen in einer organischen Lösungsmittelmischung enthaltend ein organisches Amin oder Ammoniak in Gegenwart eines Edelmetall-Hydrierkatalysators der VIII. Gruppe des Periodensystems reduziert und cyclisiert, und das gewünschte 2-(2-Hydroxy-5-methyl)-2H-benzotriazol isoliert.

Gegenstand der Erfindung ist ferner ein Verfahren zur Herstellung von 2-(2-Hydroxy-5-methylphenyl)-2H-benzotriazol, dadurch gekennzeichnet, daß man 2-Nitro-2'-hydroxy-5'-methylazobenzol mit Wasserstoff bei etwa 20° C - etwa 100° C und etwa 1 - etwa 66 Atmosphären Druck in einer organischen Lösungsmittelmischung enthaltend Toluol und Methanol und mit einem wasserlöslichen Amin, wie Diäthylamin, in Gegenwart eines Hydrierkatalysators enthaltend ein Edelmetall der VIII Gruppe des Periodensystems behandelt, den Edelmetallkatalysator abfiltriert, ein Rohprodukt durch Destillation isoliert, das Rohprodukt von den Aminverunreinigungen durch Säureextraktion befreit, und das gewünschte 2-(2-Hydroxy-5-methylphenyl)-2H-benzotriazol in üblicher Weise isoliert.

609848/0386

Das erfindungsgemäße Verfahren kann bei einer Temperatur von etwa 20°C - etwa 100°C , insbes. etwa 30°C - etwa 80°C , vor allem bei etwa 40°C - etwa 70°C durchgeführt werden.

Insbes. betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von 2-(2-Hydroxy-5-methylphenyl)-2H-benzotriazol, dadurch gekennzeichnet, daß man 2-Nitro-2'-hydroxy-5'-methylazobenzol mit Wasserstoff bei etwa 20°C - etwa 100°C und etwa 1 - etwa 66 Atmosphären in einer organischen Lösungsmittelmischung enthaltend Toluol, Methanol und Diäthylamin in Gegenwart eines Palladium auf Holzkohle Hydrierkatalysators behandelt, und das gewünschte 2-(2-Hydroxy-5-methylphenyl)-2H-benzotriazol isoliert.

Bevorzugt ist die reductive Cyclisation von 2-Nitro-2'-hydroxy-5'-methylazobenzol gelöst in einer Toluol/Methanol-Lösung enthaltend 0.925 Äquivalente des wassermischbaren Amins, Diäthylamin, pro Mol o-Nitroazobenzol.

Bei schwerer löslichen und Kohlenwasserstoff-ähnlicheren 2-Aryl-2H-benzotriazolen und den entsprechenden o-Nitroazobenzol-Ausgangsstoffen ist es vorteilhaft, andere organische Lösungsmittel zu

609848/0986

verwenden, die diese Stoffe besser im Reaktionsmedium lösen, wie Isopropanol und zusätzliche Mengen organische Amine.

Insbes. betrifft die Erfindung ferner die Herstellung von 2-(2-Hydroxy-3,5-di-tert-amyphenyl)-2H-benzotriazol durch reductive Cyclisation von 2-Nitro-2'-hydroxy-3',5'-di-tert-amyazobenzol gelöst in Isopropanol mit 1.1 Mol Diäthylamin oder einem anderen organischen Amin pro Mol o-Nitroazobenzol-Ausgangsmaterial.

Bei diesen Kohlenwasserstoff-ähnlichen Verbindungen ist die Wasserstoffabsorption oft beträchtlich höher, als gemäß Theorie, was anzeigt, daß eine weitere Reduktion des gewünschten Produkts stattgefunden haben kann.

Weitere Ausführungsformen der Erfindung zeigt die folgende detaillierte Beschreibung.

Die Reduktion von 2-Nitro-2'-hydroxy-5'-methylazobenzol wird in einer Mischung aus Toluol, Methanol und Diäthylamin mit genügend Methanol durchgeführt, um eine flüssige Phase in dem System zu gewährleisten, wobei 2 Mol Wasser pro Mol Azobenzol in dem System während der Reduktion entstehen, und

mit ausreichend (etwa 0.9 Mol pro Mol Azobenzol) Diäthylamin versehen werden, um ein stark alkalisches Milieu aufrecht zu erhalten. Als Hydrierkatalysator wird Palladium auf Kohle verwendet. Die Reduktion und Cyclisation wird bei einem Wasserstoff-Druck von etwa 1 - etwa 5.7 Atmosphären und etwa 20° C - etwa 100° C durchgeführt. Das reine Produkt wird in Ausbeuten von 75% oder mehr isoliert. Höhere Drucke bis etwa 66 Atmosphären können ebenso gut angewandt werden.

In ähnlicher Weise wird die Reduktion von 2-Nitro-2'-hydroxy-3',5'-di-tert-amylazobenzol in einer Lösung von Isopropanol mit mindesten 1.1 Mol Diäthylamin pro Mol Azobenzol durchgeführt, um ein stark alkalisches Milieu zu schaffen. Ein bevorzugter Hydrierkatalysator ist Palladium auf Aluminiumoxid.

Die verwendeten Katalysatoren zur Reduktion von o-Nitroazobenzolen zu 2-Aryl-2H-benzotriazolen sind Edelmetalle der Gruppe VIII des Periodensystems, bevorzugt Palladium, sowie aber auch andere, wie Platin, Rhodium, Ruthenium, Osmium und Iridium, deren Ergebnisse aber nicht notwendig gleich sind. Die Metalle können als solche verwendet werden, oder als Oxide, oder insbes. auf festen Trägern, wie Kohle, Siliciumdioxid oder Aluminiumoxid, vor allem Aktivkohle oder

609848/0986

Aluminiumoxid. Es sind sehr geringe Mengen Katalysator nötig, um die reductive Cyclisation durchzuführen, wie etwa 0.001 - 0.005 Mol/Mol o-Nitroazobenzol. Mehr Katalysator kann verwendet werden, aber über 0.01 Mol/Mol o-Nitroazobenzol ist allgemein weder nützlich noch wirtschaftlich sinnvoll.

Allgemein können die Edelmetallkatalysatoren untereinander ausgetauscht werden. Es bestehen jedoch einige Unterschiede zwischen den einzelnen Metallen. Ist das o-Nitroazobenzol-Ausgangsmaterial Chlorsubstituiert, führt die Verwendung eines Palladium-Katalysators zu der reductiven Cyclisation zu dem 2-Aryl-2H-benzotriazol, aber das Chlor wird zugleich abgespalten. Ersetzt man Palladium durch Rhodium, ein milderer, selectiverer Katalysator, so erhält man 2-Aryl-2H-benzotriazole, die noch Chlor enthalten. Ist also die Herstellung eines 2-Aryl-2H-benzotriazols enthaltend Chlor in einem oder beiden der aromatischen Ringe vorgesehen, sollte ein Rhodium-Katalysator und kein Palladium-Katalysator verwendet werden, bevorzugt ist dabei Rhodium auf Aktivkohle.

Ein wichtiges Merkmal der Erfindung ist, daß der Edelmetallkatalysator erneut verwendet werden kann für die reductive Cyclisation, ohne merklichen Aktivitätsverlust. Bis zu 10 Ansätze wurden mit hervor-

609848/0986

ragendem Ergebnis gefahren.

Wie gesagt, wird die Reduktion bei etwa 20° C - etwa 100° C und etwa 1 - etwa 66 Atmosphären durchgeführt mit ausreichend organischem Lösungsmittel, wie Toluol, um das Ausgangsmaterial und Produkt in Lösung zu halten und mit einem wassermischbaren organischen Medium wie Methanol, damit das Reaktionswasser in nur einer flüssigen Phase in dem System verbleibt, und mit einem organischen Amin, wie Diäthylamin, um ein stark alkalisches Milieu zu schaffen, damit die gewünschte Reaktion mit einem Minimum an Nebenproduktverunreinigungen abläuft. Ohne das Amin läuft die gewünschte Reaktion nicht ab.

Die organischen Lösungsmittel, die verwendet werden, um die o-Nitroazobenzol-Zwischenprodukte und die entsprechenden 2-Aryl-2H-benzotriazole zu lösen, können unpolare Kohlenwasserstoffe sein, wie Benzol, Toluol, Xylol, Cyclohexan, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Hexan, Heptan, Petroäther und andere Kohlenwasserstoffe und Mischungen davon. Aus wirtschaftlichen Gründen, wegen der Handhabung und Zugänglichkeit ist Toluol bevorzugt.

Da Wasser bei der Cyclisationsreaktion entsteht, ist es nötig, daß ein wassermischbares Lösungs-

609848/0986

mittel oder Co-Lösungsmittel verwendet wird, um alles bis auf den dispergierten Katalysator in einer flüssigen Phase zu halten. Das ist insbes. nötig, wenn obige nichtpolare Lösungsmittel verwendet werden.

Wasser-mischbare Lösungsmittel oder Co-Lösungsmittel sind z.B. Alkohole wie Methanol, Äthanol, Isopropanol, n-Propanol, n-Butanol und Methyl-cellosolve (2-Methoxy-äthanol), insbes. Methanol mit nichtpolaren Co-Lösungsmitteln, oder Isopropanol allein.

Andere geeignete Wasser-mischbare Lösungsmittel oder Co-Lösungsmittel sind Äther, wie Tetrahydrofuran, 1,4-Dioxan, 1,2-Dimethoxyäthan, 1,2-Diäthoxyäthan und dergl. .

Weitere geeignete Lösungsmittel sind Trialkyl-phosphate, wie Triäthyl-phosphat, Tributyl-phosphat, Trioctyl-phosphat und dergl..

Die reductive Cyclisation der o-Nitroazobenzole zu den entsprechenden 2-Aryl-2H-benzotriazolen erfordert ein stark alkalisches Milieu. In Abwesenheit eines organischen Amins oder Ammoniak läuft die gewünschte Reaktion nicht ab. Geeignete organische Amine sind insbes. Wasser-mischbare, wie oben begründet, obgleich auch andere Amine verwendet werden können, falls ausreichend Wasser-mischbares Lösungsmittel oder Co-Lösungs-

609848/0986

M

mittel vorhanden ist. Organische Amine sind z.B. primäre, sekundäre oder tertiäre aliphatische Amine mit insbe. C_1 - C_4 -Alkylgruppen, z.B. Ammoniak, Methylamin, Dimethylamin, Trimethylamin, Äthylamin, Propylamin, i-Propylamin, Di-i-propylamin, Butylamin, Octylamin, Cyclohexylamin, Äthanolamin, Diäthanolamin, Triäthanolamin und ferner Piperidin, Hydroxypiperidin, Piperazin, Morpholin, Pyrrolidin, Guanidin und dergl.. Aus wirtschaftlichen Gründen, wegen der Handhabung und Zugänglichkeit sind Morpholin, Piperidin und niedere Dialkylamine, wie Diäthylamin, Dimethylamin, Di-n-propylamin und dergl. bevorzugt, vor allem Diäthylamin.

Die reductive Cyclisationsreaktion kann bei verschiedenen Lösungsmittelkonzentrationen, Co-Lösungsmittel- und organischen Amin-Konzentrationen durchgeführt werden.

Da die reductive Cyclisationsreaktion ohne ein stark alkalisches Milieu, wie geschaffen durch ein oder mehrere obige organische Amine, nicht abläuft, ist es oft geeignet, das Verfahren so durchzuführen, daß das organische Lösungsmittel völlig aus einem der organischen Amine allein besteht. Dann ist immer ein molarer Überschuß an Amin relativ zu dem o-Nitroazobenzol vorhanden. Dieses Lösungsmittelsystem hat den Vorzug,

609848/0986

12

einfach aufgearbeitet werden zu können, wenn die Reaktion beendet ist, da keine Lösungsmittelmischungen vorhanden sind. Amine mit besonders guter Abwägung von Basenstärke, Lösungscharakter, physikalischen Eigenschaften, guter Handhabung, Zugänglichkeit und Durchführbarkeit im erfindungsgemäßen Verfahren sind n-Propylamin, Diäthylamin, Triäthylamin, Isopropylamin, n-Butylamin, Dibutylamin, tert-Butylamin, Amylamin, Morpholin und dergl..

Die erforderliche Menge an organischem Amin beträgt mindestens 0.1 Mol Amin pro Mol o-Nitroazobenzol-Zwischenprodukt, insbes. mindestens 0.9 Mol pro Mol o-Nitroazobenzol-Zwischenprodukt. Zusätzliche Mengen organisches Amin können verwendet werden, über 1.5 Mol/Mol o-Nitroazobenzol sind aber weder nötig noch wirtschaftlich.

Die Konzentrationen (Gewicht) an o-Nitroazobenzol-Zwischenprodukt in dem organischen Lösungsmittelsystem betragen von verdünnten Lösungen, etwa 5-10%, bis zu konzentrierten Lösungen mit 20 - 30%. Aus wirtschaftlichen Gründen sind konzentrierte Lösungen bevorzugt.

Das organische Lösungsmittelsystem kann 100% eines Wasser-mischbaren organischen Alkohols

609848/0986

B

oder Äther ohne ein nichtpolares Co-Lösungsmittel enthalten.

Diese Systeme können auch eine Mischung von nicht-polarem organischem Lösungsmittel mit einem Wasser-mischbaren organischen Co-Lösungsmittel enthalten, insbes. Trialkyl-phosphate, wobei die maximale Menge an nichtpolarem Lösungsmittel im gesamten Lösungsmittelsystem etwa 65 - 75% (Gewicht) beträgt. Beispiele für nichtpolare Lösungsmittel sind Kohlenwasserstoffe, wie Benzol, Toluol, Xylol, Mesitylen.

Bei vielen 2-Aryl-2H-benzotriazolen ist eine Toluol/Methanol/Diäthylamin-Mischung bevorzugt, insbes. wegen der günstig liegenden Siedepunkte, die ihre leichte Rückgewinnung durch Destillation zum Rezyclisieren nach Entfernen des Reaktionswassers erlauben. Verwendet man diese organische Lösungsmittelmischung, so kann am Ende der Reduktion und Cyclisationsreaktion der Katalysator abfiltriert und recycclisiert werden, ein besonderer Vorteil, während das gewünschte 2-Aryl-2H-benzotriazol-Produkt in der organischen Lösung bleibt.

Die Isolierung eines Produkts in guter Ausbeute und annehmbarer Reinheit ist ein weiteres

609848/0986

Merkmal der Erfindung. Die organische Lösung des gewünschten 2-Aryl-2H-benzotriazols nach Abfiltrieren des Edelmetall-Katalysators wird destilliert, um die organischen Lösungsmittel und kleine Mengen Wasser zu entfernen, die bei der Reduktion gebildet werden. Man erhält ein Rohprodukt in 75 - 85% Ausbeute, das etwas Amin-Nebenprodukt-Verunreinigungen enthält. Das Rohprodukt kann geeignet gereinigt werden, indem man es in Toluol löst, die Amin-Verunreinigungen durch Extraktion mit wässriger Mineralsäure, insbes. 70%iger Schwefelsäure entfernt, und wieder in üblicher Weise isoliert. Man erhält ein gereinigtes Produkt hoher Reinheit in Ausbeuten von 70 - 80%. Verschiedene Nebenprodukte werden während der Reduktion von o-Nitroazobenzolen in Spuren gebildet, wie entsprechende o-Aminoazobenzole, o-Aminohydrazobenzole, o-Phenylenediamine, Aniline, Aminophenole und 1,2,3,-Benzotriazole. Die meisten dieser Verunreinigungen werden durch Säurewäsche, insbes. mit Schwefelsäure, entfernt.

Im Fall von 2-Aryl-2H-benzotriazolen, wie 2-(2-Hydroxy-3,5-di-tert-amyphenyl)-2H-benzotriazolen, werden die Rohprodukte in Ausbeuten von 52 - 67% erhalten. Diese enthalten etwas mehr Amin-Nebenprodukte als im Fall von 2-(2-Hydroxy-5-methylphenyl)-2H-benzotriazol. Diese Amin-Nebenprodukte werden aber wie oben entfernt durch Lösen des Rohprodukts in einem organischen

15

Lösungsmittel, wie Petroläther, Extraktion mit wässriger Mineralsäure und Isolieren des gewünschten Produkts in hoher Reinheit in üblicher Weise und guten Ausbeuten.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann in jeder geeigneten Weise durchgeführt werden, entweder ansatzweise oder kontinuierlich. Wird ansatzweise verfahren, wird z.B. eine Menge Hydroxy-substituiertes o-Nitroazobenzol, Toluol, Methanol und Diäthylamin mit dem Katalysator, wie Palladium auf Aktivkohle, in einem geeigneten Apparat, wie einen Schüttel- oder Rührautoclav gegeben. Wasserstoff wird aufgedrückt, bis der gewünschte Initialdruck erreicht ist. Der Autoclav mit Inhalt wird dann aufgeheizt, falls erwünscht, und auf der gewünschten Temperatur unter Bewegung gehalten, bis die theoretische Menge Wasserstoff absorbiert ist, worauf kein weiterer Wasserstoff aufgenommen wird. Die Reduktionsreaktion ist vollständig. Dann wird der Überdruck abgelassen und die im allgemeinen noch warme Lösung filtriert, insbes. unter einer Inert-Atmosphäre, wie unter Stickstoff oder Argon, um den Katalysator zu entfernen. Die Lösung wird dann destilliert. Man erhält ein Rohprodukt, das weiter durch Lösen in Toluol, Extraktion mit wässriger Säure und Umkristallisation aus einem organischen Lösungsmittel gereinigt werden kann.

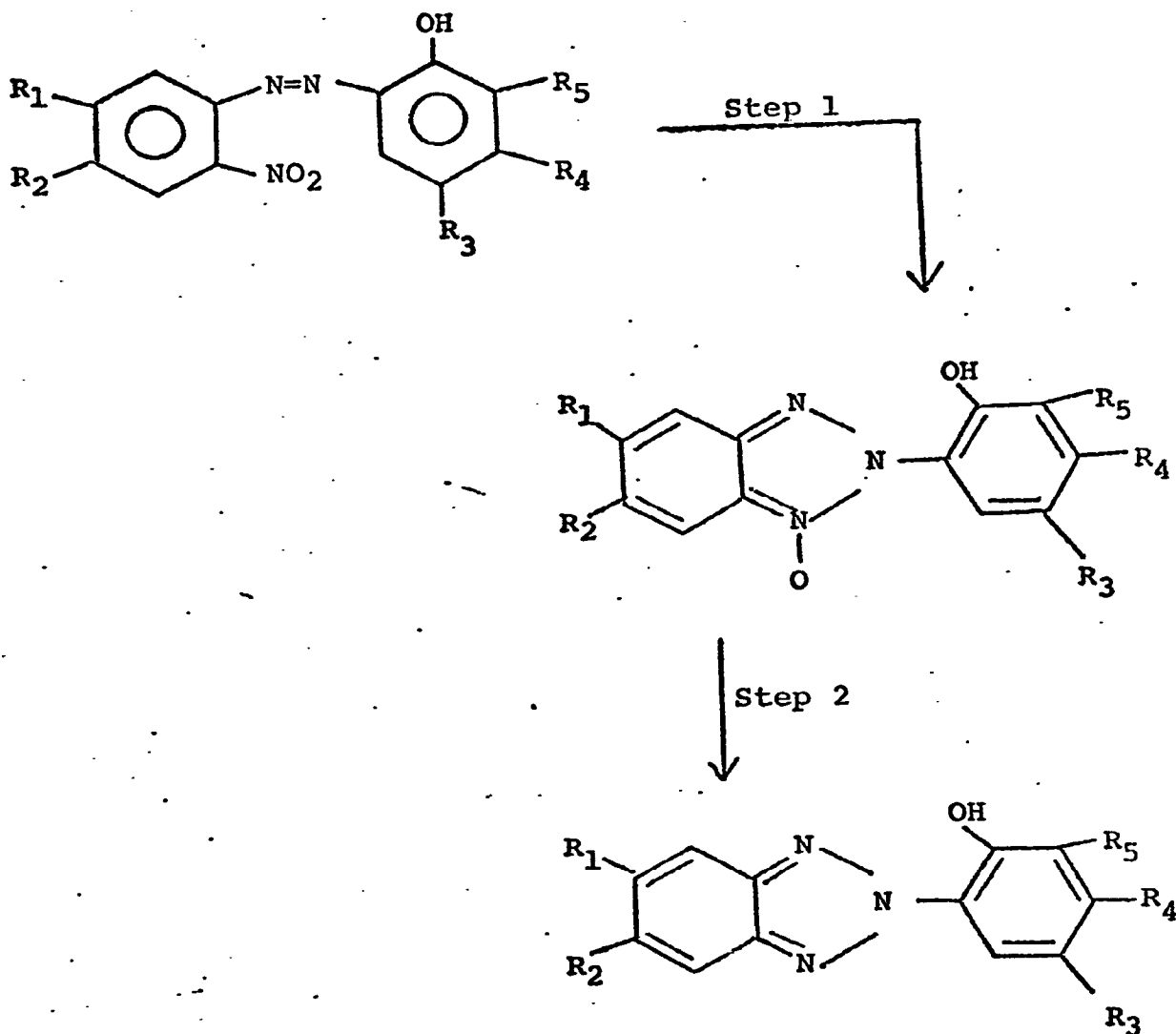
609848/0986

Gegenstand der Erfindung ist auch die Herstellung von 2-Aryl-2H-benzotriazolen durch Reduktion und Cyclisation von o-Nitroazobenzolen in kontinuierlicher Weise, obgleich nicht notwendiger Weise mit gleichem Ergebnis. So kann z.B. bei kontinuierlicher Arbeitsweise das Hydroxy-substituierte o-Nitroazobenzol-Ausgangsmaterial vorgemischt und in einer organischen Lösungsmittelmischung gelöst werden, die ein wasserlösliches Amin enthält. Diese Mischung wird kontinuierlich in eine Reaktionszone gebracht, die bei der richtigen Arbeitstemperatur und Druck gehalten wird und den Hydrierkatalysator enthält. Wasserstoff wird in die Reaktionszone getrennt eingebracht. Nach der gewünschten Verweilzeit wird der Abstrom kontinuierlich entnommen. Die entnommene Lösung wird destilliert, um das gewünschte Produkt zu isolieren. Wegen der Art des Katalysators ist besonders geeignet, einen Katalysator auf festem Bett im ab- oder aufsteigenden Fluß der Reaktionslösung zu verwenden. Soll die Reduktion als 2-Stufen-Prozess mit unterschiedlicher Temperatur in jeder Stufe durchgeführt werden, so werden 2 Reaktionszonen in Serie verwendet, die bei den bevorzugten Temperaturen des jeweiligen Reduktionsschritts arbeiten.

Die Reduktion von o-Nitroazobenzolen zu den entsprechenden 2-Aryl-2H-benzotriazolen ist ein 2-Stufenverfahren wie folgt.

609848/0986

17



Stufe 1 - Die Reduktion des o-Nitroazobenzols zu dem N-Oxybenzotriazol-Derivat verläuft schnell und exotherm selbst bei tiefer Temperatur unter den erfindungsgemäßen Bedingungen.

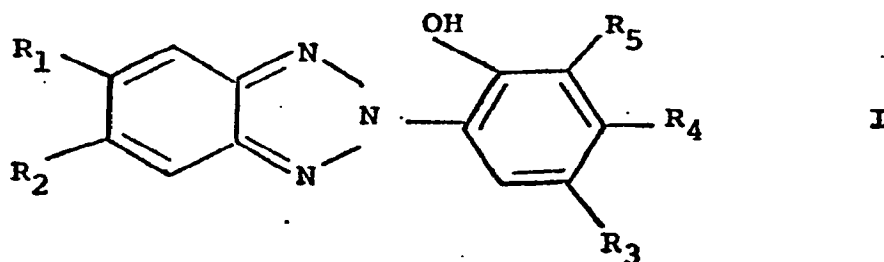
609848/0986

ORIGINAL INSPECTED

Stufe 2 - Die Reduktion des N-Oxybenzotriazol-Zwischenprodukts zu dem entsprechenden 2-Aryl-2H-benzotriazol-Produkt verläuft langsamer. Diese Reduktion kann beträchtlich durch Zugabe von mehr Katalysator beschleunigt werden, sowie durch Erhöhen der Temperatur, des Wasserstoffdrucks oder beides.

Im allgemeinen hört die Reaktion auf, wenn das N-Oxy-Zwischenprodukt vollständig reduziert ist zu dem entsprechenden 2-Aryl-2H-benzotriazol. Damit ist die Kontrolle dieser katalytischen Hydrierung leicht möglich. Bei einigen hochsubstituierten Benzotriazolen sollte die Reduktion aber beendet werden, sobald die angemessene Menge Wasserstoff absorbiert ist und umgesetzt ist, um eine weitere reduktive Spaltung des hergestellten 2-Aryl-2H-benzotriazols zu vermeiden.

Insbes. betrifft die Erfindung ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel I



worin

R_1 Wasserstoff oder Chlor ist,

R_2 Wasserstoff, Chlor, C_1-C_4 -Alkyl, C_1-C_4 -Alkoxy, C_2-C_9 -Carboalkoxy, Carboxy oder $-SO_3H$ ist,

R_3 C_1-C_{12} -Alkyl, C_1-C_4 -Alkoxy, Phenyl, Phenyl substituiert mit C_1-C_8 -Alkyl, C_5-C_6 -Cycloalkyl, C_2-C_9 -Carboalkoxy, Chlor, Carboxyäthyl oder C_7-C_9 -Arylalkyl ist,

R_4 Wasserstoff, C_1-C_4 -Alkyl, C_1-C_4 -Alkoxy, Chlor oder Hydroxy ist, und

R_5 Wasserstoff, C_1-C_{12} -Alkyl, Chlor, C_5-C_6 -Cycloalkyl oder C_7-C_9 -Arylalkyl ist.

R_2 kann als C_1-C_4 -Alkyl z. B. sein: Methyl, Äthyl oder n-Butyl. R_2 kann als C_1-C_4 -Alkoxy z.B. sein: Methoxy, Äthoxy oder n-Butoxy. R_2 kann als C_2-C_9 -Carboalkoxy z.B. sein: Carbomethoxy, Carboäthoxy oder Carbo-n-octoxy.

R_3 kann C_1-C_{12} -Alkyl sein, wie Methyl, Äthyl, sec-Butyl, tert-Butyl, Amyl, tert-Octyl oder n-Dodecyl.

R_3 kann auch C_1-C_4 -Alkoxy sein, wie Methoxy, Äthoxy, n-Butoxy. R_3 kann auch Phenyl substituiert mit C_1-C_8 -Alkyl sein, wie mit Methyl, tert-Butyl, tert-Amyl oder tert-Octyl. R_3 kann auch C_5-C_6 Cycloalkyl sein, wie Cyclopentyl oder Cyclohexyl. R_3 kann auch C_2-C_9 -Carboalkoxy sein, wie Carbomethoxy, Carboäthoxy, Carbo-n-butoxy oder Carbo-n-octoxy. R_3 kann auch C_7-C_9 -Arylalkyl sein, wie Benzyl, α -Methylbenzyl oder α,α -Dimethylbenzyl.

R_4 kann C_1-C_4 -Alkyl sein, wie Methyl, Äthyl oder n-Butyl. R_4 kann auch C_1-C_4 -Alkoxy sein, wie Methoxy, Äthoxy oder n-Butyloxy.

R_5 kann C_1-C_{12} -Alkyl sein, wie Methyl, sec-Butyl, tert-Butyl, tert-Amyl oder tert-Octyl. R_5 kann auch C_5-C_6 -Cycloalkyl sein, wie Cyclopentyl oder Cyclohexyl. R_5 kann auch C_7-C_9 -Arylalkyl sein, wie Benzyl, α -Methylbenzyl oder α,α -Dimethylbenzyl.

Vorzugsweise ist R_1 Wasserstoff.

Vorzugsweise ist R_2 Wasserstoff, Chlor, C_1-C_2 -Alkyl, Methoxy oder Carboxy.

Bevorzugt ist R_3 C_1-C_{12} -Alkyl, Cyclohexyl, Phenyl, Chlor, α -Methylbenzyl oder Carboxyäthyl.

609848/0986

Bevorzugt ist R_4 Wasserstoff, Hydroxy oder Methyl.

Bevorzugt ist R_5 Wasserstoff, Chlor, C_1 - C_{12} -Alkyl, Cyclohexyl, Benzyl oder α -Methylbenzyl.

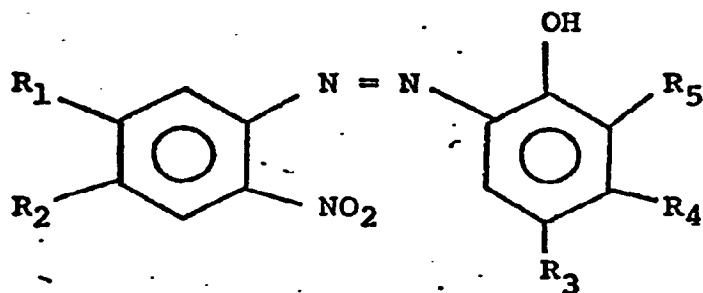
Besonders bevorzugt ist R_2 Wasserstoff oder Chlor.

Besonders bevorzugt ist R_3 Methyl, tert-Butyl, tert-Amyl, tert-Octyl, sec-Butyl, Cyclohexyl, Chlor oder Carboxyäthyl.

Besonders bevorzugt ist R_4 Wasserstoff.

Besonders bevorzugt ist R_5 Wasserstoff, Chlor, Methyl, sec-Butyl, tert-Butyl, tert-Amyl, tert-Octyl oder α -Methylbenzyl.

Das Verfahren beinhaltet die Reduktion eines o-Nitroazobenzol-Zwischenprodukts der Formel II



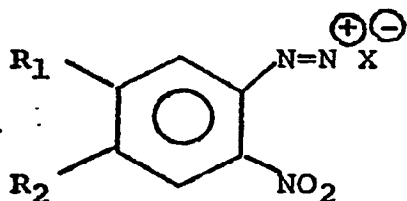
II

22

2620970

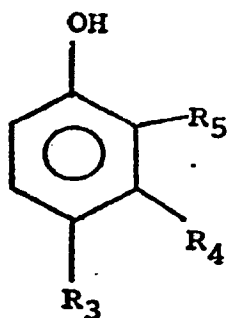
worin R_1 , R_2 , R_3 , R_4 und R_5 obige Bedeutung haben.

Die Nitroazobenzol-Zwischenprodukte werden dadurch hergestellt, daß man die entsprechenden o-Nitroazobenzoldiazonium Verbindung der Formel III



III

worin R_1 und R_2 obige Bedeutung haben und X Chlorid, Sulfat oder ein anderes Anion, insbes. Chlorid ist, mit einem Phenol der Formel IV

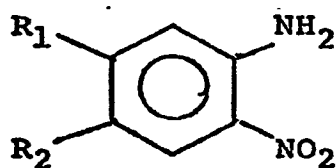


IV

umsetzt, das in ortho-Stellung zu Hydroxy kuppelt.

Die o-Nitrobenzoldiazonium-Verbindungen werden ihrerseits durch übliche Diazotierung mit Natriumnitrit in saurer Lösung mit den entsprechenden o-Nitroanilinen der Formel V

609848/0986



V

hergestellt.

Zur Illustration werden einige spezifische Beispiele für Verbindungen der Formeln IV und V angegeben. Diese sind im allgemeinen handelsüblich.

Verbindungen der Formel IV

p-Cresol
2,4-Di-tert-butylphenol
2,4-Di-tert-amylphenol
2,4-Di-tert-octylphenol
2-tert-Butyl-4-methylphenol
4-Cyclohexylphenol
4-tert-Butylphenol
4-tert-Amylphenol
4-tert-Octylphenol
2,4-Dimethylphenol
3,4-Dimethylphenol
4-Chlorphenol
2,4-Dichlorphenol
3,4-Dichlorphenol

609848/0986

4-Phenylphenol
4-Phenoxyphenol
4-o-Tolylphenol
4-(4' tert-Octyl)-phenylphenol
Äthyl-4-hydroxybenzoat
n-Octyl-4-hydroxybenzoat
4-Methoxyphenol
4-n-Octylphenol
4-n-Dodecylphenol
Resorcinol
4-(α -Methylbenzyl)-phenol
2-(α -Methylbenzyl)-4-methylphenol
2-Cyclohexyl-4-methylphenol
4-sec-Butylphenol
2-sec-Butyl-4-tert-butylphenol
2-tert-Butyl-4-sec-butylphenol
4-Carboxyäthylphenol
2-Methyl-4-carboxyäthylphenol.

Bevorzugte geeignete Verbindungen der
Formel IV sind

p-Cresol
2,4-Di-tert-butylphenol
2,4-Di-tert-amylphenol
2,4-Di-tert-octylphenol

2-tert-Butyl-4-methylphenol
 4-tert-Octylphenol
 4-n-Octylphenol
 4-n-Dodecylphenol
 Resorcinol
 2-sec-Butyl-4-tert-butylphenol
 2-(α -Methylbenzyl)-4-methylphenol.

Verbindungen der Formel V

o-Nitroanilin
 4-Chlor-2-nitroanilin
 4,5-Dichlor-2-nitroanilin
 4-Methoxy-2-nitroanilin
 4-Methyl-2-nitroanilin
 4-Äthyl-2-nitroanilin
 n-Butyl-3-nitro-4-aminobenzoat
 n-Octyl-3-nitro-4-aminobenzoat
 4-n-Butoxy-2-nitroanilin
 3-Nitro-4-aminobenzoessäure
 3-Nitro-4-aminobenzolsulfonsäure.

Bevorzugte geeignete Verbindungen der
 Formel V sind

o-Nitroanilin
 4-Chlor-2-nitroanilin.

Die 2-Aryl-2H-benzotriazole werden weitgehend verwendet als Farbstoffzwischenprodukt, optische Aufheller, blaue Fluoreszenzmittel und selective UV-lichtabsorbierende Stabilisatoren zum wirksamen Schutz von Fasern, Filmen und verschiedenen polymeren Strukturen, die der Zerstörung durch UV-Bestrahlung unterliegen. Diese Stoffe sind wichtige Handelsprodukte.

Die 2-Aryl-2H-benzotriazole sind komplexe organische Moleküle, die sorgfältige synthetische Verfahren für ihre Herstellung in guten Ausbeuten und annehmbarer Reinheit erfordern.

Die Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von UV-Stabilisatoren, die substituierte 2-Aryl-2H-benzotriazole sind. Diese zeichnen sich aus durch sehr geringe Absorption im sichtbaren Licht und großen Lichtschutz in verschiedenen Substraten. Besonders wertvolle Stabilisatoren dieses Typs sind Verbindungen mit freiem Hydroxy in 2-Stellung des Aryls, das an das 2-N-Atom des Benzotriazols gebunden ist, und die in 3- und 5- oder 4- und 5-Stellung durch Niederalkyl substituiert sind, und durch Chlor in 5-Stellung des Benzotriazol-Kerns substituiert sein können.

Die Beschreibung, Herstellung und Verwen-

dung dieser wertvollen substituierten 2-Aryl-2H-benzotriazole ist weiterhin in den U.S. Patenten 3.004.896, 3.055.896, 3.072.585, 3.074.910, 3.189.615 und 3.230.194 beschrieben.

Besondere Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens sind die hohe Reinheit des gewünschten Triazols, die hohen Ausbeuten, die Möglichkeit, das Reaktionsmedium insbes. nach Entfernen des Reaktionswassers zu recyclisieren, ggf. nach einer Destillation, und die Beibehaltung der Katalysatoraktivität, die nur geringfügig erniedrigt wird. Daher kann der Katalysator ebenfalls recyclisiert werden, ggf. zusammen mit geringen frischen Mengen, z.B. etwa 10% (Gewicht) frischer Katalysator. Die Reaktionszeiten sind vermindert verglichen mit einem Verfahren in wässrigem Reaktionsmedium.

Die folgenden Beispiele illustrieren das erfindungsgemäße Verfahren, ohne den Umfang der Erfindung einzuschränken.

Beispiel 12-(2-Hydroxy-5-methylphenyl)-2H-benzotriazol

In einem 1-Liter Niederdruck-Hydrierreaktor werden unter Stickstoff bei Raumtemperatur 20 g 2-Nitro-2'-hydroxy-5'-methylazobenzol (95% rein) gelöst in 55 g Toluol, 25 g Methanol und 5 g Diäthylamin und 1.5 g 5% Palladium auf Aktivkohle Hydrierkatalysator gegeben und in den organischen Lösungsmitteln aufgeschlämmt. Die Menge Katalysator beträgt 7.5% bezogen auf das Azobenzol-Zwischenprodukt. Das Molverhältnis Diäthylamin zu Azobenzol-Zwischenprodukt ist 0.925. Der Reaktor wird mehrmals mit Wasserstoff gespült und dann mit Wasserstoff auf 1 Atmosphäre abgedrückt. Äußere Kühlung wird angelegt, um zu vermeiden, daß der Reaktorinhalt wärmer als 35° C während der exothermen ersten Stufe der Reduktion wird. Die erste Stufe ist nach 15 Minuten beendet, wenn frischer Katalysator verwendet wird, oder in 30 Minuten, wenn 4 mal recyclisierter Katalysator verwendet wird.

Die zweite Stufe der Reduktion des N-Oxybenzotriazols zu dem gewünschten 2-Aryl-2H-benzotriazol wird bei 50° C durchgeführt. Diese Stufe ist nicht sehr exotherm. Etwas Erwärmen von außen ist nötig.

609848/0986

Die zweite Stufe ist nach weiteren 30 Minuten beendet, wenn frischer Katalysator verwendet wird, nach 60 Minuten im Fall von 4 mal recycelisiertem Katalysator.

Sobald die Wasserstoffabsorption aufhört und die Reaktion vollständig ist, wird der restliche Wasserstoff aus dem Reaktor abgelassen und eine Stickstoffatmosphäre angelegt.

Der Reaktorinhalt wird unter Stickstoff filtriert, um den dispergierten Palladium auf Kohle Katalysator zu entfernen. Der abgetrennte Katalysator wird auf dem Filter mit Toluol gewaschen und ist dann bereit, um in den Hydrierprozess recycelisiert zu werden, in dem er viele weitere Zyklen bei minimalem Aktivitätsverlust verwendet werden kann.

Die vereinigten alkalischen organischen Lösungen des gewünschten Produkts werden durch Destillation unter Vacuum konzentriert und ergeben als Destillate Toluol-Methanol, Toluol-Diäthylamin und schließlich Toluol-Wasser. Aus letzterem kann das Wasser entfernt werden. Die gewonnenen Lösungsmittel können in eine andere Hydrierreaktion eingesetzt werden. Der noch heiße Rückstand enthält das Rohprodukt in

einer Ausbeute von 80% der Theorie. Das Rohprodukt enthält etwas Amin-Nebenprodukt, das durch Säure-Extraktion entfernt werden kann.

Das Rohprodukt wird gereinigt durch lösen von 8.0 g Rohprodukt in 11.0 g Toluol. Diese Lösung wird extrahiert mit 8.0 g 70%iger wässriger Schwefelsäure. Die Toluol-Lösung wird dann mit 0.8 g Prolit Rapid, einem sauren Ton, gerührt und filtriert. Der Ton wird mit 3.0 g Toluol gewaschen. Die vereinigten Toluolfiltrate werden durch Vacuumdestillation konzentriert. Nachdem 9.0 g Toluol abgetrennt sind, werden 6.5 g Isopropanol tropfenweise zu dem Destillationsrückstand gegeben. Die erhaltene Lösung wird auf 0-5° C abgekühlt. Die erhaltenen Kristalle werden abfiltriert, mit 4.0 g kaltem Isopropanol gewaschen und bei 70 - 80° C im Vacuum getrocknet; Ausbeuten an reinem Produkt 7.6 g (75% der Theorie bezogen auf das ursprüngliche Azobenzol-Zwischenprodukt).

Beispiel 2

2-(2-Hydroxy-5-methylphenyl)-2H-benzotriazol

Gemäß Beispiel 1 wird ein Wasserstoffdruck von 3.3 - 2 Atmosphären statt 1 Atmosphäre angewandt.

609848/0986

Die Reaktionstemperatur wird bei 58 - 60° C anstatt 35° C in der ersten Stufe und 50° C in der zweiten Stufe gehalten. 3% (Gewicht) 5% Palladium auf Aktivkohle Katalysator werden statt 7.5% (Gewicht) verwendet, bezogen auf das Azobenzol-Zwischenprodukt. Die Reaktionszeit für die gesamte Absorption des Wasserstoffs beträgt 125 Minuten. Die Ausbeute an Rohprodukt ist fast die gleiche, 75% der Theorie.

Ist in Beispiel 2 der Wasserstoffdruck 1 Atmosphäre, so verlängert sich die Reaktionszeit auf 250 Minuten, die Ausbeute an Rohprodukt war aber gleich (75% der Theorie).

Wird in Beispiel 2 die Diäthylamin-Komponente des organischen Lösungsmittelsystems weggelassen, so erfolgt die vollständige Absorption von Wasserstoff in 60 Minuten, aber das gewünschte Produkt wird nicht erhalten. Die Anwesenheit der organischen Base, wie Diäthylamin, ist nötig, um das gewünschte 2-Aryl-2H-benzotriazol bei Reduktion der entsprechenden o-Nitroazobenzole zu ergeben.

Beispiel 3

2-(2-Hydroxy-5-methylphenyl)-2H-benzotriazol

609848/0986

Wird in Beispiel 2 der 5% Palladium auf Aktivkohle Katalysator durch eine äquivalente Menge 5% Platin auf Aktivkohle Katalysator ersetzt und die Reaktion bei 58 - 78° C durchgeführt, so ist die Reaktionszeit für die vollständige Absorption des Wasserstoffs 50 Minuten, die Ausbeute an rohem gewünschten Produkt 55%.

Platin ist ein geeigneter Katalysator für diese Hydrierung, ist aber weniger selectiv als Palladium und ergibt mehr unerwünschte Nebenprodukte.

Wird in Beispiel 3 das Diäthylamin in dem organischen Lösungsmittelsystem weggelassen, so ist die Wasserstoffabsorption nach 40 Minuten vollständig, aber kein gewünschtes Produkt wurde erhalten. Es ist daher unumgänglich, daß das organische Lösungsmittelsystem eine Base, wie ein organisches Amin enthält, um 2-Aryl-2H-benzotriazole zu bilden.

Beispiel 4

2-(2-Hydroxy-5-methylphenyl)-2H-benzotriazol

Wird in Beispiel 2 der 5% Palladium auf Aktivkohle Katalysator durch eine äquivalente Menge

609848/0986

5% Rhodium auf Aktivkohle Katalysator ersetzt, wird das gewünschte Rohprodukt erhalten.

Läßt man in Beispiel 4 das Diäthylamin aus dem organischen Lösungsmittelsystem weg, so ist die vollständige Wasserstoffabsorption in 90 Minuten erreicht, aber kein gewünschtes Produkt erhalten.

Wie mit Palladium und Platin Katalysatoren wurde kein Produkt erhalten mit Rhodium auf Aktivkohle Katalysator, wenn in dem organischen Lösungsmittelsystem eine Base wie Diäthylamin fehlt.

Beispiel 5

2-(2-Hydroxy-3,5-di-tert-amylphenyl)-2H-benzotriazol

Nach dem allgemeinen Verfahren von Beispiel 1 wird eine äquivalente Menge 2-Nitro-2'-hydroxy-3',5'-di-tert-amylazobenzol verwendet anstatt 2-Nitro-2'-hydroxy-5'-methylazobenzol. Das obige Produkt wird in Ausbeuten von 52 - 67% erhalten, bezogen auf das Azobenzol-Zwischenprodukt, das ursprünglich verwendet wurde. Die Reaktion wird in einer 23.3% (Gewicht) Lösung des Azobenzols in Isopropanol mit 1-3% (Gewicht) Katalysator und mit 1.1-2.0 Mol Diäthylamin pro Mol Azobenzol-Zwischenprodukt durchgeführt.

609848/0986

Der Effekt der Menge an Wasser-mischbarem organischen Amin auf die Ausbeute an 2-Aryl-2H-benzotriazol ist aus Tabelle A zu ersehen. Mindestens 1.1 Mol organisches Amin pro Mol o-Nitroazobenzol sind nötig, um gute Ausbeuten an gewünschtem Produkt zu erzielen. Verwendet man mehr als 1.5 Mol organisches Amin pro Mol o-Nitroazobenzol-Zwischenprodukt, so erhöht das die Ausbeute nicht weiter.

Tabelle A

Effekt der Menge Diäthylamin auf die Ausbeute an 2-(2-Hydroxy-3,5-di-tert-amylphenyl)-2H-benzotriazol

Wasserstoff % der Theorie	Äquivalente Amin zu o-Nitro- azobenzol	% Ausbeute an 2-Aryl-2H- benzotriazol
143	0.1	24.7
155	1.1	55.0
154	1.5	49.5
156	2.0	50.0

Reaktionsbedingungen:

- 23.3% (Gewicht) Lösung von entsprechendem o-Nitroazobenzol-Zwischenprodukt in Isopropanol.
- Atmosphärendruck
- Temperatur 55 - 60° C
- Katalysator 5% Palladium auf Aktivkohle, verwendet in 3% (Gewicht) bezogen auf o-Nitroazobenzol-Zwischenprodukt.

609848/0986

In Tabelle B ist der Effekt anderer Variabler auf die Ausbeuten an 2-(2-Hydroxy-3,5-di-tert-amylphenyl)-2H-benzotriazol dargestellt, hergestellt durch reductive Cyclisation von 23.3%iger (Gewicht) Lösung des entsprechenden o-Nitroazobenzol-Zwischenprodukts in Isopropanol mit 5% Palladium Katalysator auf verschiedenen Trägern, mit verschiedenen Konzentrationen Katalysator und verschiedenen Temperaturen in Gegenwart von 2 Mol Diäthylamin pro o-Nitroazobenzol-Zwischenprodukt, bei Atmosphärendruck.

Tabelle B

Reaktion Temperatur Grad C	% auf Substrat Pd	Gewicht konz. % an Katalysator bezogen auf Azo- Zwischenprodukt	Wasserstoff absorbiert % der Theorie	% Ausbeute 2-Aryl-2H- benzotriazol
60	Kohle	1	152	52
60	Kohle	2	142	62
45	Aluminiumoxid	1	134	67
45	Kohle	1	142	57
45	Asbest	2	83	Beendet bei N-Oxy 64
45	Kohle	2	134	64

609848/0986

Die Ausbeuten an 2-Aryl-2H-benzotriazol variieren von 52 - 67%. Bei tiefer Temperatur (45° C gegenüber 60° C), höher Konzentration an Katalysator (2% gegenüber 1%) und Verwendung von Aluminiumoxid statt Kohle als Träger für den Palladium-Katalysator sind die Ergebnisse besonders günstig. Bei allen Ansätzen enthielten die Produkte etwas 2-Amino-2'-hydroxy-3',5'-di-tert-amylhydrazobenzol als unerwünschtes Nebenprodukt und die Ausbeuten waren etwas niedriger (52 - 67%) bei diesem speziellen 2-Aryl-2H-benzotriazol verglichen mit den Ausbeuten von 75 - 85% bei 2-(2-Hydroxy-5-methylphenyl)-2H-benzotriazol.

Beispiel 6

2-(2-Hydroxy-5-tert-octylphenyl)-2H-benzotriazol

Gemäß Beispiel 1 wird eine äquivalente Menge 2-Nitro-2'-hydroxy-5'-tert-octylazobenzol anstatt 2-Nitro-2'-hydroxy-5'-methylazobenzol verwendet und obiges Produkt erhalten.

Beispiel 7

5-Chlor-2-(2-hydroxy-3,5-di-tert-butylphenyl)-2H-benzotriazol

609848/0986

38

Im Beispiel 5 wird 2-Nitro-2'-hydroxy-3',5'-di-tert-amylazobenzol durch eine äquivalente Menge 2-Nitro-5-chlor-2'-hydroxy-3',5'-di-tert-butylazobenzol ersetzt, und 5% Palladium auf Aktivkohle Katalysator wird durch eine äquivalente Menge 5% Rhodium auf Aktivkohle ersetzt, und obiges Produkt erhalten.

Wird 5% Palladium auf Aktivkohle Katalysator verwendet, so ist das erhaltene Produkt die Deschlor-Verbindung 2-(2-Hydroxy-3,5-di-tert-butylphenyl)-2H-benzotriazol.

Beispiel 8

5-Chlor-2-(2-hydroxy-3-tert-butyl-5-methylphenyl)-2H-benzotriazol

Wird in Beispiel 5 2-Nitro-2'-hydroxy-3',5'-di-tert-amylazobenzol durch eine äquivalente Menge 2-Nitro-5-chlor-2'-hydroxy-3'-tert-butyl-5'-methylazobenzol und der 5% Palladium auf Aktivkohle Katalysator durch eine gleiche Menge 5% Rhodium auf Aktivkohle Katalystor ersetzt, erhält man obiges Produkt.

609848/0986

Beispiel 92-(2-Hydroxy-3,5-di-tert-butylphenyl)-2H-benzotriazol

Gemäß Beispiel 5 wird eine 23%ige (Gewicht) Suspension von 2-Nitro-2'-hydroxy-3',5'-di-tert-butylazobenzol in Isopropanol/Triäthylamin (1/0.18) bei 45° C und 1 Atmosphäre 3 Stunden in Gegenwart von 3% eines 5% Palladium auf Aktivkohle Katalysators hydriert. Obiges Produkt wird in einer Ausbeute von 77% erhalten.

Beispiel 102-(2-Hydroxy-5-methylphenyl)-2H-benzotriazol

Gemäß Beispiel 1 wird das organische Lösungsmittel Toluol durch ein Trialkylphosphat ersetzt und obiges Produkt in guter Ausbeute erhalten.

Eine Suspension von 23.3 g 2-Nitro-2'-hydroxy-5'-methylazobenzol in 80 g Tributylphosphat, 20 g Methanol und 8 g Diäthylamin mit 1.5 g 5% Palladium auf Aktivkohle Katalysator wird bei 1 Atmosphäre 55 Minuten bei einer maximalen Temperatur von 55° C hydriert. Obiges Produkt mit einem F. 129 - 130° C

609848/0986

wird in Ausbeuten von 80% erhalten.

Wird vorstehend das Tri-butyl-phosphat durch die gleiche Menge Triäthyl-phosphat ersetzt und ist kein Methanol vorhanden, wird obiges Produkt (F. 128 - 130°C) in 76% Ausbeute erhalten.

Beispiel 11

2-(2-Hydroxy-5-methyl)-2H-benzotriazol *phenyl

Wird in Beispiel 1 das Toluol, Methanol und Diäthylamin organische Lösungsmittel durch ein vergleichbares Gewicht n-Propylamin ersetzt, wird obiges Produkt erhalten.

Beispiel 12

2-(2-Hydroxy-3,5-di-tert-amylphenyl)-2H-benzotriazol

Wird in Beispiel 5 die Isopropanol und Diäthylamin organische Lösungsmittelmischung durch ein vergleichbares Gewicht Morpholin ersetzt, wird obiges Produkt erhalten.

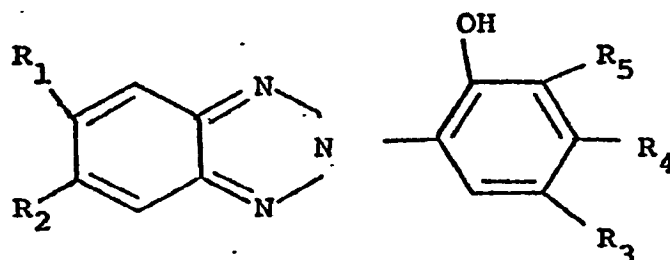
2620970

A n s p r ü c h e

DR. ERLEND DINNÉ
 PATENTANWALT
 28 BREMEN
 UHLANDSTRASSE 25

1.

Verfahren zur Herstellung von 2-Aryl-2H-
 benzotriazolen der Formel I



(I)

worin

R_1 Wasserstoff oder Chlor ist,

R_2 Wasserstoff, Chlor, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_2 - C_9 -Carboalkoxy, Carboxy oder $-SO_3H$ ist,

R_3 C_1 - C_{12} -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Phenyl, Phenylsubstituiert mit C_1 - C_8 -Alkyl, C_5 - C_6 -Cycloalkyl, C_2 - C_9 -Carboalkoxy, Chlor, Carboxyäthyl oder C_7 - C_9 -Arylalkyl ist,

R_4 Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Chlor oder Hydroxy ist, und

R_5 Wasserstoff, C_1 - C_{12} -Alkyl, Chlor, C_5 - C_6 -Cycloalkyl oder C_7 - C_9 -Arylalkyl ist,

609848/0986

dadurch gekennzeichnet, daß man ein entsprechendes o-Nitroazobenzol mit Wasserstoff bei etwa 20° - etwa 100° C und etwa 15 psig (1.05 kg/cm^2 , 1 Atmosphäre) bis etwa 1000 psig (70 kg/cm^2 , 66 Atmosphären) gemischt in einer organischen Lösungsmittelmischung, enthaltend ein organisches Amin in einer Konzentration von mindestens 0.1 Mol Amin pro Mol o-Nitroazobenzol in Gegenwart eines Hydrierkatalysators aus einem Edelmetall der Gruppe VIII des Periodensystems hydriert, wobei, falls R_1 , R_2 , R_3 , R_4 oder R_5 Chlor ist, der Hydrierkatalysator nicht Palladium ist, und das gewünschte 2-Aryl-2H-benzotriazol isoliert.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man den Edelmetallkatalysator abfiltriert, die organischen Lösungsmittel destilliert, um das Rohprodukt zu erhalten, und das Rohprodukt reinigt, indem Amin-Verunreinigungen durch Säureextraktion entfernt werden.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Hydrierkatalysator Palladium, Platin oder Rhodium ist, und die organische Lösungsmittelmischung ein Wasser-mischbarer organischer Alkohol oder Äther ist, und ggf. ein nichtpolares Kohlenwasserstoff-Lösungsmittel enthält, wobei mindestens 0.1 Mol orga-

nisches Amin pro Mol o-Nitroazobenzol, das reduziert und cyclisiert wird, vorhanden sind.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Hydrier-Katalysator Palladium ist.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Palladium auf Aktivkohle oder Aluminiumoxid sitzt.
6. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die organische Lösungsmittelmischung Toluol und Mehtanol enthält und das wasserlösliche Amin Diäthylamin ist.
7. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das organische Lösungsmittel Isopropanol ist, und das wasserlösliche Amin Diäthylamin .
8. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens 0.9 Mol organisches Amin pro Mol o-Nitroazobenzol-Zwischenprodukt verwendet werden.
9. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Verbindung der Formel I herstellt,

609848/0986

worin R_1 Wasserstoff ist,
 R_2 Wasserstoff, C_1-C_{12} -Alkyl, Methoxy
oder Carboxy ist,
 R_3 C_1-C_{12} -Alkyl, Cyclohexyl, Phenyl,
 α -Methylbenzyl oder Carboxyäthyl ist,
 R_4 Wasserstoff, Hydroxy oder Methyl ist, und
 R_5 Wasserstoff, C_1-C_{12} -Alkyl, Cyclohexyl,
Benzyl oder α -Methylbenzyl ist.

10. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekenn-
zeichnet, daß man eine Verbindung der Formel I herstellt,

worin R_1 Wasserstoff,
 R_2 Wasserstoff
 R_3 Methyl, sec-Butyl, tert-Butyl, tert-Amyl,
tert-Octyl, Cyclohexyl oder Carboxyäthyl ist,
 R_4 Wasserstoff, und
 R_5 Wasserstoff, Methyl, tert-Butyl, sec-Butyl,
tert-Amyl, tert-Octyl oder α -Methylbenzyl ist.

11. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekenn-
zeichnet, daß man 2-(2-Hydroxy-methylphenyl)-2H-benzo-
triazol herstellt.

12. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekenn-
zeichnet, daß man 2-(2-Hydroxy-5'-tert-octylphenyl)-2H-
benzotriazol herstellt.

13. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man 2-(2-Hydroxy-3,5-di-tert-amylphenyl)-2H-benzotriazol herstellt.

14. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Hydrier-Katalysator Rhodium ist.

15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß das Rhodium auf Aktivkohle sitzt.

16. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Verbindung der Formel I herstellt, worin

R_1 Wasserstoff,

R_2 Wasserstoff, Chlor, C_1 - C_2 -Alkyl, Methoxy oder Carboxy ist,

R_3 C_1 - C_{12} -Alkyl, Cyclohexyl, Phenyl, Chlor, α -Methylbenzyl oder Carboxyäthyl ist,

R_4 Wasserstoff, Hydroxy oder Methyl ist, und

R_5 Wasserstoff, C_1 - C_{12} -Alkyl, Chlor, Cyclohexyl, Benzyl oder α -Methylbenzyl ist.

17. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Verbindung der Formel I herstellt, worin

R_1 Wasserstoff

46

R₂ Wasserstoff oder Chlor,

R₃ Methyl, sec-Butyl, tert-Butyl, tert-Amyl, tert-Octyl, Methoxy, Cyclohexyl, Chlor oder Carboxyäthyl ist,

R₄ Wasserstoff ist, und

R₅ Wasserstoff, Chlor, Methyl, tert-Butyl, sec-Butyl, tert-Amyl, tert-Octyl oder α -Methylbenzyl ist.

18. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man 5-Chlor-2-(2-hydroxy-3,5-di-tert-butylphenyl)-2H-benzotriazol herstellt.

19. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man 5-Chlor-2-(2-hydroxy-3-tert-butyl-5-methylphenyl)-2H-benzotriazol herstellt.

20. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Hydrierkatalysator Palladium, Platin oder Rhodium ist, das organische Lösungsmittel im wesentlichen aus einem organischen aliphatischen oder alicyclischen Amin oder Morpholin besteht.

609848/0986

THIS PAGE BLANK (USPTO)